Lane Medical Library

Studien

über

Fructus rhamni catharticæ

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Fakultät der Universität Bern

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

RUGGERO POLACCO

Apotheker aus Triest.

Von der philosophischen Fakultät auf Antrag des Herrn *Prof. Dr. A. Tschirch* angenommen.

BERN, den 6. Juli 1900.

Der Dekan der philosophischen Fakultät:
Prof. Dr. J. H. GRAF.

BERN.
Buchdruckerei Büchler & Co. (vorm. Michel & Büchler).
1900.

Studien

über

„Fructus rhamni catharticæ"

Inaugural Dissertation

der

philosophischen Fakultät der Universität Bern

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

RUGGERO POLACCO

Apotheker aus Triest.

Von der philosophischen Fakultät auf Antrag des Herrn *Prof. Dr. A. Tschirch* angenommen.

BERN, den 6. Juli 1900.

Der Dekan der philosophischen Fakultät:
Prof. Dr. J. H. GRAF.

BERN.
Buchdruckerei Büchler & Co. (vorm. Michel & Büchler).
1900.

A MIO FRATELLO

TENUE PEGNO D'AFFETTO.

Einleitung.

Von der Gattung *Rhamnus* haben folgende Arten Anwendung gefunden:

Rhamnus cathartica L. Purgier-Wegdorn, Kreuz- oder Hirschdorn. — Mitteleuropa. — *Rhamnus Frangula L.* Faulbaum, glatter Wegdorn, schwarze Erle, Pulverbaum. — Mitteleuropa. — Frische Rinde brechenerregend, nach längerem Liegen purgierend. (Rhabarbarum plebejorum). Auch die Beere führt ab. — *Rhamnus infectoria L.* — Südeuropa, Kleinasien. — Die Beeren (Avignonkörner, Gelbbeeren) geben gelben Farbstoff (Schüttgelb) und werden in Griechenland gegen Gelbsucht verordnet. Äusserlich bei Augenkrankheiten. — *Rhamnus saxatilis L.* Steinwegdorn. — Südeuropa — und *Rhamnus tinctoria W.* Maler-Wegedorn. — Syrien — liefern ebenfalls Grains d'Avignon, desgleichen *Rhamnus alaterna L.*, dessen Blätter zu Gurgelwassern bei Angina dienen. — *Rhamnus oleoides L.* Ölbaumblättriger Wegedorn. — Südeuropa, Asien. — Wird für die schwarze ῥάμνος des Dioscorides gehalten. Die Blätter dienten hauptsächlich äusserlich bei Hautkrankheiten. Die Beeren kommen als persische Gelbbeeren in den Handel und werden ebenfalls zum Gelbfärben verwendet. — *Rhamnus lycioides L.* — Südeuropa. — Frucht bei Gicht benutzt. — *Rhamnus amygdalina Desf.* — Nordafrika — und *Rhamnus pubescens Poir* (Rh. oleoides Lam.) alle drei zu Rhamnus infectoria gehörig. — Südeuropa, Kleinasien. — *Rhamnus buxifolia Poir.* — Nordafrika. — Gibt ebenfalls gelbfärbende Beeren. — *Rhamnus alpina L.* und *Rhamnus pumilus L.* — Mittel- und

Südeuropa — liefern gutes Drechslerholz. — *Rhamnus Wulfeni Hopp.* (Rh. rupestris Scop.), österreichisches Litorale. — *Rhamnus sanguinea Ortega* — Südeuropa. — Die Rinde wird gegen Krätze verwendet. — *Rhamnus chlorofora Decne.* — China. — *Rhamnus utilis Decne,* welchen einige für identisch mit *Rhamnus dahuriens* halten, den Maximowitsch für eine Var. des Rhamnus cathartica erklärt. — *Rhamnus inebrians R. Br.* (Rhamnus Staddo Rich?) — Abessinien. — Blätter berauschend. — *Rhamnus pauciflora Hochst.* — Abessinien (Quécho). — *Rhamnus Purshiana D. C.* — Nordamerika — Rinde (Cascara Sagrada) wird als Abführmittel verwendet. — *Rhamnus Wightii W. et Arn.* — Madras, Bombay (Bugtroa). — Die Rinde wird wie die der Frangula auch als Tonicum und Adstringens gebraucht. — *Rhamnus Arnottiana Gärtn.* — Ceylon. — *Rhamnus crocea Nutt.* — Nordamerika — und *Rhamnus californica Eschb.* — Kalifornien. — Beide sollen Franguline enthalten und ihre Früchte sollen essbar sein. — *Rhamnus Humboldtiana, Röm. und Schult.* — Mexiko. — Die Frucht soll einen curareartig wirkenden Bestandteil enthalten.

Von diesen Produkten habe ich mich mit den *Kreuzdornbeeren* (Fructus Rhamni catharticæ, Baccæ spinæ cervinæ) beschäftigt.

Der vorliegende Abschnitt bezieht sich nur auf die Arbeiten, welche die chemische Untersuchung von Rhamnus cathartica und anderen Rhamnus-Früchten betreffen.

Die medizinische Verwendung der Beeren ist vermutlich vom Norden ausgegangen; die Anglo-Saxonen haben den Strauch «Hartshorn» oder «Waithorn» genannt. Wir finden sie schon um die Mitte des IX. Jahrhunderts in Anwendung, und ein Arzneibuch des XIII. Jahrhunderts aus Wales lässt den Saft der Beeren mit Honig zu einem eröffnenden Sirup kochen.[1]

Nach *Sibthorp*[2] ist jedoch ῥάμνος des Dioscorides Lycium Europæum.

Um das Jahr 1305 gedachte *Pietro de Crescenzi*[3] des Kreuzdorn mit den wenigen, aber treffenden Worten: «Spina cervina non multum sepibus competit, quia non est bene spinosa, sed ex ea pro vineis optimi fiunt pali, quia sub terra multo tempore durant.»

Bei *Valerius Cordus*[4] ist der Wegdorn als Cervi spina, bei *Tragus*[5] (1552) als «Rhamni alia species», bei Matthiolus (1565) als «Spina infectoria» abgebildet; letzterer gibt auch eine Vorschrift zu den Sirup. *Dodonæus* nannte (1583) den Strauch «Rhamnus solutivus»; bei *Lobelius* (1576) heisst er «Rhamnus cathartica», ebenso in *Linnés* Materia medica 1749.

Die ersten Analysen sind im Jahre 1830 von *Vogel*[6] und von *Hubert*[7] gemacht worden.

[1] Pharmacographia 157.
[2] Prodrom. flor. Græc. I. 155.
[3] Lib. V, cap. 58, fol. 71 Pharmacographia.
[4] De Plantis 175.
[5] Sprengel, hist. rei herb. II. Præf. XI.
[6] Bullet. de pharm. IV, p. 64.
[7] Journ. de chim. med. VI, pag. 193.

Vogels Analyse ergab folgendes Resultat:

Eigentümlicher, grüner Farbstoff
Essigsäure
Schleim
Zucker
Stickstoffhaltige Materie;

Huberts Analyse:

Grüner Farbstoff
Essigsäure und Äpfelsäure
Braune gummige Materie
Zucker
Bittere Substanz (Kathartin?).

1. **Purgierendes Princip.**

Hubert versichert, dass dasselbe mit dem in den Sennablättern enthaltenen Cathartin in seinen Eigenschaften übereinstimme, doch lassen seine Versuche keinen sicheren Schluss zu. Da 25—30 Beeren hinreichen, um purgierend zu wirken, während man, um eine gleich starke Wirkung hervorzubringen, eine Unze des Saftes nötig hat, so ist es wahrscheinlich, dass der grössere Teil des abführenden Stoffes nach dem Auspressen in den Schalen zurückbleibt.

2. **Farbstoff.**

Dieser ist löslich in Wasser, weniger in Weingeist und unlöslich in Äther und Ölen. Säuren röten denselben, während ihn Alkalien grün färben. Vogel glaubt, dass dieser Farbstoff ursprünglich grün sei und dass er nur durch die Einwirkung der Essigsäure, welche sich in den alten Früchten entwickelt, rot gefärbt werde. Wenn der Saft mit Kalk zur Trockene eingedampft wird, so liefert er das Saftgrün (Vert de vessie der Franzosen).

3. **Schleim.**

Der Schleim der Beeren hat eine eigentümliche Beschaffenheit, indem er durch Gärung verschwindet. Er ist in dem frischen Safte in sehr grosser Menge enthalten und gibt demselben seine Konsistenz.

M. Fleury[1], Pharmazeut zu Pontois, hat im Jahre 1841 die Kreuzbeeren näher untersucht und einen krystallisierbaren Stoff, den er Rhamnin nennt, isoliert. Über dessen Eigenschaften und Verhalten gegen andere Körper gibt er folgendes an:

Das Rhamnin zeigt sich in verschiedenen Formen, bald in Flocken und bald in Körnern, auch kommen blumenkohl- und nadelartige Krystallisationsformen vor. Es ist blassgelb, mit eigentümlichem, mehligem Geschmack. Sowohl in kaltem wie in warmem Wasser quillt es auf und ist unlöslich, löst sich nicht in Äther und kaltem Alkohol, dagegen in siedendem in hohem Grade. Alkalien lösen das Rhamnin schön safrangelb, aus der Lösung wird es aber durch Neutralisieren mit Säuren wieder ausgeschieden. Von Salpetersäure wird das Rhamnin zersetzt und bildet sich: *a.* Oxalsäure, *b.* eine gelbe, bittere Substanz, welche Pikrinsalpetersäure sein kann, und eine krystallisierte Masse, die er für neu hält. Diese Krystalle sind schön gelb und bestehen aus Nadeln; sie sind in Alkohol und in warmem Wasser löslich und geben mit schwefelsaurem Eisen, -Kali, -Natrium, -Kupfer; ferner mit Alaun, Bleizucker, Jodkalium, salzs. Baryt, salpeters. Silberoxyd und Quecksilberchlorid keinen Niederschlag. Die Methode, nach welcher das Rhamnin dargestellt wird, ist folgende:

Man nimmt die noch etwas grünen Früchte des Kreuzdorns, presst sie aus, lässt die Trestern mit Wasser kochen und giesst die Flüssigkeit durch ein Haarsieb, wo sich nach dem Erkalten eine blumenkohlartig krystallisierende Masse in beträchtlicher Menge absetzt. Diese Masse wird gepresst, von den Unreinigkeiten mit etwas Tierkohle befreit und aus Alkohol umkrystallisiert.

Max Biswanger[2] unterzog im Jahre 1850 die reifen Beeren sowohl von Rhamnus frangula wie von Rhamnus cathartica einer genauen Untersuchung. Er gibt für Rh. cathartica folgende Analyse:

1. Ein violetter, durch Säuren rot, durch Alkalien grün werdender Farbstoff;

[1] Journ. de Pharm. XI, 27 Année, p. 666.

[2] Repert. für die Pharm. — Nürnberg 1850 IV, p. 47.

2. eigentümlicher, eisenbräunlich grünender Farbstoff;
3. Rhamno-cathartin, der ekelhaft schmeckende und ohne Zweifel hauptsächlich wirksame Bestandteil des Saftes;
4. Zucker;
5. Gummiger Extraktionsstoff;
6. Albumin;
7. Pektin;
8. Pflanzensäuren, schwefelsaure und phosphorsaure Salze nebst Spuren von Eisenoxyd und Kieselsäure.

Ferner beschäftigte sich *Biswanger* in seinen Untersuchungen mit dem Rhamno-cathartin und gelangte zu dem Resultate, dass es total verschieden von Senna-cathartin ist. Die überreifen Beeren, der Untersuchung unterzogen, gaben beinahe kein Rhamno-cathartin mehr.

Rhamnus frangula soll nach *Biswanger* kein Rhamno-cathartin enthalten, wodurch sich die pharmacologisch verschiedenen Eigenschaften dieser beiden Rhamnusarten erklären würden.

Weiter beschäftigte er sich mit der chemischen Untersuchung des Stammes und Wurzelrinde von Rhamnus cathartica, wobei er mit Alkohol-Auszügen folgende Stoffe gewinnen konnte:

Clorophyllhaltiges Fett
Amorphes Harz
Gerbstoff
Eine von ihm Rhamnus-Bitter genannte Substanz
Brauner Extraktivstoff
Geringe Mengen organischer Säuren
Amorphen Zucker.

Die Versuche *Winklers*[1] haben ergeben, dass das Rhamno-cathartin ein nicht genügend reiner Körper ist.

Da die Litteratur bezüglich der in den Beeren von Rhamnus catharticae vorkommenden Substanzen verhältnismässig gering ist, konsultierte ich nun, um Anhaltspunkte zu erhalten, auch die Untersuchungen, welche über die nahestehenden Rhamnusarten, wie z. B. Rhamnus tinctoria und infectoria gemacht worden sind.

Robert Kane[2] hat im Jahre 1843 die unreifen und reifen Beeren von Rhamnus tinctoria untersucht. Von den ersteren hat

[1] Archiv 113 (1850), p. 63.

[2] Erdmanns Journ. Bd. 29, p. 481; Leipzig. Centrbl. 1843, p. 551.

er durch Digerieren mit Äther eine goldgelbe kristallisierende Substanz erhalten, die er Chrysorhamnin nannte. Die reifen dunkelfarbigen Beeren gaben ihm dagegen durch Kochen mit Wasser eine « olivengelbe » Substanz, die er als Xanthorhamnin bezeichnete. Das in kaltem Wasser fast unlösliche Chrysorhamnin sollte sich nach seiner Meinung beim Kochen in Xanthorhamnin verwandeln. Für Chrysorhamnin gibt er die Formel $C_{23}\ H_{11}\ O_{11}$ und für Xanthorhamnin $C_{23}\ H_{12}\ O_{14} : C_{23}\ H_{11}\ O_{11} + HO + O_2 = C_{23}\ H_{12}\ O_{14}$.

M. J. Ortlieb[1] hat auch im Jahre 1859 die Farbstoffe der Gelbbeeren untersucht und behauptet, dass man es in ihnen mit einem Glycosid zu thun habe, obwohl er wegen der grossen Löslichkeit in Wasser den Körper nicht näher untersuchen konnte, Dagegen hat er bei der Färberei drei verschiedene Spaltungen bemerkt. Bei der Gärung entstehen nebst einem goldgelben Niederschlag gelb-grüne Flocken, trotzdem bleiben die Mutterlaugen noch immer gefärbt. Wenn man diese Mutterlaugen mit Schwefelsäure kocht, so entsteht wieder ein gelber Niederschlag. *Ortlieb* hat diese drei verschiedenen Substanzen getrennt getrocknet und der Analyse unterworfen.

Die ersten gelben Klumpen ergaben ihm: C 55,4 u. H 4,3 %. Formel: $C_{42}\ H_{18}\ O_{22}$.

Die gelb-grünen Flocken: C 58,9 und H 6,5 %. Formel: $C_{42}\ H_{18}\ O_{20}$.

Der zuletzt gewonnene gelbe Niederschlag: C 60,7 u. H 3,7 %. Formel: $C_{42}\ H_{16}\ O_{18}$.

Die letztere Substanz nennt er Rhamnin, die zweite Rhamnin-hydrat und die dritte Oxyrhamnin-hydrat. Das Oxyrhamnin-hydrat entspricht nach seiner Meinung dem Xanthorhamnin *Kanes*.

John Gellatly[2] hat den in den Gelbbeeren (Persian lurries, grains d'Avignon) enthaltenen Farbstoff rein dargestellt und untersucht. Der Verfasser erhielt beim Ausziehen der Gelbbeeren mit Äther nur etwas grünes Harz und kein Chrysin. Alkohol dagegen zog eine beträchtliche Menge einer gelben Substanz aus, die man leicht in feinen Krystallen erhalten konnte, wodurch sie sich von *Kanes* Xanthorhamnin unterscheidet. Doch

[1] Bull. de la société industr. de Mulhouse 30, p. 16.

[2] Neu Edinb. Phil. J. 7, p. 252.

glaubt der Verfasser, dass sie nur Xanthorhamnin in reinerem Zustande sei, und behält daher den Namen bei.

Das Xanthorhamnin $C_{46} H_{28} O_{28} + 10 H_2 O$ bildet gelbe, seidenglänzende Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen, in Äther dagegen unlöslich sind. Die Analyse ergab: C 52,18 u. H 5,54 %. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Traubenzucker und Rhamnetin $C_{22} H_{10} O_{10}$, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, welches verbrannt C 59,41 und H 4,44 % liefert.

H. Hlasiwetz[1] hat im Jahre 1859 in einer Publikation über das Quercitrin die Meinung ausgesprochen, dass höchst wahrscheinlich Rh. tinctoria dieses Quercitrin enthalten solle und Rhamnetin mit dem Quercetin identisch sei.

Nach *Lefort*[2] enthalten die Beeren zwei isomere Farbstoffe ($C_{12} H_6 O_5$ 2 HO): das in Wasser lösliche Rhamnegin und das in Wasser unlösliche Rhamnin. In einer zweiten Arbeit[3] weist *Lefort* nach, unter welchen Umständen man das Rhamnegin in Rhamnin verwandeln kann, und schliesst seine Arbeit mit den Worten: «Wünschenswert erscheint es nunmehr, in gleicher Weise auch die officinellen Früchte von Rhamnus cathartica auf ihren Gehalt auf Rhamnegin und Rhamnin genau zu prüfen, um damit auch die wohlbekannten Verschiedenheiten der unreifen grünen und der allein nur medizinisch gebräuchlichen reifen schwarzen «Baccæ Rhamni catharticæ» endlich einmal aufzuklären, worüber in den vorgehenden Jahresberichten, namentlich für 1850, S. 45, öfter in sehr unsicherer und ungenügender Weise die Rede gewesen ist, und um damit die richtige Behandlungsweise dieser Früchte zu Arzneiformen gehörig einzurichten.»

Stein[4] hält *Kanes* Xanthorhamnin für nichtübereinstimmend mit dem Xanthorhamnin von Gellatly. Zu seinen eigenen Untersuchungen hat Stein olivengrüne Beeren verwendet. Zuerst

---

[1] Ann. d. Chem. CXII, p. 96.

[2] Comptes rendus, T. 63, p. 840 u. 1081.

[3] Journ. de Pharm. et de Chem. 4 Sér. V, p. 17.

[4] Polytechn. Centralbl. 1868, p. 1176; auch Chem. Centrbl. 1868, p. 801, und 1869, p. 247.

wurden die Beeren mit Petroläther entfettet und dadurch 2 % eines schmierigen Fettes erhalten, welches mit dem erwähnten, von Gellatly gewonnenen Harze identisch zu sein schien. Weiter wurde ein Teil der Beeren mit Wasser und Weingeist ausgekocht und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und ein anderer Teil zuerst mit 80 % Alkohol, sodann mit Wasser und endlich mit Äther im Verdrängungsapparate erschöpft. Auf solche Weise schied Stein folgende Stoffe in mehr oder weniger reinem Zustande aus den Beeren ab: Den in Wasser löslichen Farbstoff, das Rhamnin; den in Wasser unlöslichen Farbstoff, das Rhamnetin; einen durch Leimlösung fällbaren Körper, den Rhamningerbstoff; eine stickstoffhaltige Verbindung, das Rhamninferment; einen gummiartigen Körper, Rhamningummi, das wahrscheinlich mit dem « Saccharid » identisch ist, welches bei der Spaltung des Rhamnins entsteht.

Das Rhamnin hat er aus dem aus Alkohol gewonnenen Schmieren durch Äther isolieren können und haben sich daraus blass-gelbe Flocken abgeschieden, welche näher mit Alkohol aufgenommen durch freiwillige Verdunstung in kleinen hellgelben Nädelchen auskrystallisierten. Mit Alaun oder Zinnsalz gebeizter Thibet wurde von der wässerigen Rhamninlösung entweder gar nicht oder nur ungenügend gefärbt. Die Färbung trat aber in sehr befriedigender Weise ein, wenn der Rhamninlösung etwas von dem Rhamninferment oder von einem wässerigen Aufgusse der olivengrünen Beeren beigemischt wurde. Hieraus folgt, dass beim Färben mit Rhamnusbeeren nicht Rhamnin (Rhamnegin Lefort), sondern Rhamnetin sich mit der Faser verbindet und es erklärt sich, weshalb die braunen Beeren ungeachtet ihres Reichtums an Rhamnin, sich nicht zum Färben eignen. Übrigens scheinen die Glycoside überhaupt sich schwieriger mit der Faser zu verbinden, als ihre Spaltungskörper; denn auch mit der Ruberythrinsäure hat *Rochleder* dieselbe Erfahrung gemacht und mit dem Glycosid des Safrans verhält es sich nach *Stein* ebenso.

Diese Erfahrungen stehen im Widerspruch mit den Angaben von *Kane* und *Lefort* über die Umwandlung des Rhamnetins (Rhamnegins) in Rhamnin beim Kochen derselben in Wasser. Sie erklären sich vielleicht aus folgender Beobachtung. Als Stein vollständig gereinigtes Rhamnetin auf gleiche Weise behandelte,

erhielt er einen teilweise in Wasser löslichen Rückstand; die Lösung hinterliess beim Abdampfen eine Substanz vom Aussehen des Kaneschen Xanthorhamnin, die nicht aschenfrei war, C 52,9 und H 6,4 % gab, sich aber in ihren Eigenschaften von dem Rhamnin unterschied. Ihre wässerige Lösung färbte mit Alaun gebeizten Tibet leicht und zwar gelb mit einem Stiche ins Braune. *Stein* hält es für das Wahrscheinlichste, dass dieser Stoff ein Gemenge war von Rhamningerbstoff mit Rhamnin und Rhamningummi, welche dem Rhamnin hartnäckig anhaften.

Übrigens trägt keine dieser Substanzen den Charakter einer reinen Verbindung an sich indem das Rhamnin selbst noch nicht vollkommen stickstofffrei war.

Fast in derselben Zeit veröffentlichte *Schützenberger*[1] auch eine Arbeit über Farbstoffe der Gelbbeeren. Zunächst bestätigt er die Angaben von *Gellatly* über Xanthorhamnin und widerlegt dann, weil er in dem Rhamnin *Lefort*s mehr wie 1 % Kohlenstoff gefunden hatte, die Angaben dieses Forschers über diesen Körper. Derselbe ist der erste, welcher aus reinem Rhamnegin nach dem Verfahren von *Gellatly* 15—20 g. Zucker gewonnen hat, so dass er dessen Zusammensetzung und Eigenschaften studieren konnte. Darnach ist das Rhamnegin (Xanthorhamnin) zweifellos ein Glycosid. Die Analyse des unlöslichen Spaltungsprodukts vom Rhamnegin (sowohl von dem, welches Lefort, als auch dem, das Schützenberger dargestellt hatte) gab: C 61,65 und H 4,60 %; in völliger Übereinstimmung mit den von *Schützenberger* und *Bertèche* gewonnenen Resultaten, während *Lefort* C 54,40 und H. 5,91 % angibt. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, dass das in Wasser lösliche Rhamnegin ungefähr 52,68 % C und 5,61 H enthält; sein mit Schwefelsäure erhaltenes Zersetzungsprodukt enthielt C 61,6 und H 4,55 %; das in Wasser unlösliche Rhamnin, welches *Lefort* mit dem Zersetzungsprodukte zusammenwarf, 54,4 % C und 5,91 H

Schützenberger gibt weiter folgendes an:

«Wird wässerige Rhamneginlösung mit etwa 0,50 % Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, so trübt sie sich und scheidet bald einen reichlichen gelben Niederschlag ab, der, als die Re-

[1] Ann. chim. physic. [4] 15, p. 118; Bull. chim. soc., Paris 1868, 10, p. 179; Chem. Centrbl. 1868, Nr. 51, p. 806.

aktion zu Ende war, nach dem Erkalten abfiltriert, gut mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Das Rhamnetin löst sich weder in Wasser, noch in Äther, kaum in siedendem Alkohol.»

Diese Resultate stimmen nicht mit denen überein, die *Schützenberger* und *Bertèche* erhielten, als sie einen wässerigen Beerenabsud mit Schwefelsäure kochten; der dabei erhaltene Niederschlag löst sich in Alkohol und in Äther und krystallisiert aus Alkohol. Es gibt also offenbar zwei Rhamnetine, von denen sich das eine in Alkohol und Äther löst, das andere nicht. Schützenberger nennt das erste β Rhamnetin, das andere α Rhamnetin und nimmt an, dass diese die Zersetzungsprodukte zweier verschiedener Glycoside sind. Die Analysen gaben

für α-Rhamnetin:			berechnet für C_{12} H_{10} O_5:		
C =	61,40		61,53		
H =	4,58		4,27		
für β-Rhamnetin:			berechnet für C_{13} H_{12} O_5:		
C =	61,17	61,62	61,65	62,41	62,90
H =	4,32	4,41	4,47	4,76	4,80

Beide gaben ein Diacetylderivat. Die Resultate der Analysen lassen entweder auf Isomerie der Substanzen schliessen oder vermuten, dass das β-Rhamnegin und β-Rhamnetin die höheren Homologen sind.

Für Rhamnegin stellte er die Formel C_{24} H_{32} O_{14} auf.

Eine schöne und verdienstvolle Arbeit auf diesem Gebiete haben *Liebermann* und *Hörmann*[1] im Jahre 1879 veröffentlicht. Die Verfasser unterzogen Gelbbeeren, die Früchte von Rhamnus infectoria, einer gründlichen chemischen Untersuchung mit specieller Rücksicht auf das Glycosid und seine Spaltungen. Sieben Jahre alte und frische Früchte gaben dieselben Resultate.

Zur Gewinnung des Glycosids wurden die Gelbbeeren zerstossen und mit 85 % Alkohol zehn Stunden lang am aufsteigenden Kühler gekocht. Nach 24 Stunden scheidet sich eine braune, zähharzige Masse eines Glycosids ab, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren sich in goldgelben mikroskopischen Nädelchen absetzt. Die Beeren enthalten 12—13 % Farbstoffglycoside.

[1] Ann. 196, p. 299.

Das so gewonnene Glycosid ist mit dem von *Gellatly* beschriebenen Xanthorhamnin und mit *Schützenbergers* α-Rhamnegin identisch. Die Analyse gab:

	berechnet für $C_{48}\ H_{66}\ O_{29}$
$C = 51{,}92$	52,08
$H = 5{,}83$	5,96

Xanthorhamnin löst sich in Alkalien mit gelber Farbe ohne Zersetzung des Glycosids, denn beim Zusatz von Säuren bleibt die Flüssigkeit klar.

Bei der Spaltung mit Schwefelsäure ergaben 100 g. Xanthorhamnin 42 g. Rhamnetin, welches der Analyse nach C 61,38 und H 4,12 % enthält. Die Zahlen stimmen mit den von *Schützenberger* erhaltenen genau überein, während *Gellatly*, *Bolley*, *Ortlieb*, *Stein* zwischen 1 und 3 % Kohlenstoff weniger erhalten haben.

Liebermann und *Hörmann* haben folgende Verbindungen aus Rhamnetin dargestellt:

Dimethylrhamnetin $C_{12}\ H_8\ O_5\ (CH_3)_2$
Acethylrhamnetin $C_{12}\ H_8\ O_3\ (OC_2\ H_3\ O)_2$
Propionylrhamnetin $C_{12}\ H_8\ O_5\ (C_3\ H_5\ O)_2$
Benzoylrhamnetin $C_{12}\ H_8\ O_3\ (OC_7\ H_5\ O)_2$
Dibromrhamnetin $C_{12}\ H_8\ Br_2\ O_5$
Dibromacethylrhamnetin $C_{12}\ H_6\ Br_2\ O_5\ (C_2\ H_3\ O)_2$

Nun folgt eine ausführliche Studie über den Glycosidzucker, welchen sie als Isodulcit und identisch mit der Zuckerart, die auch bei der Spaltung des Quercitrins entsteht, erkannten.

Die Spaltung drücken sie durch die Gleichung aus:

$$C_{48}\ H_{66}\ O_{29} + 5\ H_2\ O = 2\ C_{12}\ H_{10}\ O_5 + 4\ C_6\ H_{14}\ O_6.$$

Über das Glycosid, welches sich noch in den alkoholischen Mutterlaugen findet, aus welchen das Xanthorhamnin auskrystallisiert ist (nach Schützenberger β-Rhamnegin) haben Verfasser nicht weitere Erfahrungen machen können). Sie halten übrigens daran fest, dass Xanthorhamnin und Rhamnetin mit Quercitrin und Quercetin nicht identisch sind.

J. Herzig[1] hat sich im Jahre 1888—1889 in seinen Studien über «Quercetin und seine Derivate» mit Rhamnetin beschäftigt und ist es ihm gelungen, durch verschiedene und wertvolle Ver-

[1] Monatshefte f. Chem. IX. 1888, p. 548. Ibidem, X. 1889, p. 561.

suche in prägnanter Weise demonstrieren zu können, dass Rhamnetin der Monomethyläther des Quercetins ist.

Man weiss aber nicht, mit welcher Sorte Rhamnusbeeren sich *Herzig* beschäftigt hat. Er schreibt:

« In meiner Abhandlung über Rhamnetin habe ich bereits erwähnt, dass es mir trotz genauer Einhaltung der Vorschriften von *Liebermann* und *Hörmann* nicht immer gelang, aus den Kreuzbeeren reines Xanthorhamnin zu erhalten. Die von mir verwendeten Beeren liessen sich nach gütiger Mitteilung des Herrn Dr. *Molisch* von den bisher verarbeiteten botanisch nicht unterscheiden. » Ferner: « Im Verlaufe meiner Untersuchungen habe ich auch Kreuzbeeren verarbeitet, welche direkt und ziemlich leicht krystallisiertes Xanthorhamnin lieferten. »

Leider ist es mir nicht gelungen, der Angabe *Herzigs* entsprechend aus Kreuzbeeren das leicht krystallisierbare Glycosid Xanthorhamnin darzustellen.

Obwohl ich bei meinen Untersuchungen den Schwerpunkt nicht auf den Nachweis des Glycosids gelegt habe, sondern näher auf die Farbstoffe und purgierenden Körper eingegangen bin, so glaube ich dennoch behaupten zu können, dass die Beeren, welche *Herzig* zu seiner Untersuchung benutzte nicht Kreuzbeeren (Fructus Rhamni catharticæ), sondern höchst wahrscheinlich auch Gelbbeeren (Fructus Rhamni tinctoriæ) waren, weil er das Wort Kreuzbeeren für solche Beeren benutzt, die *Schützenberger* und *Liebermann* und *Hörmann* zu seinen Untersuchungen herausgezogen haben und diese waren, wie aus der Litteratur hervorgeht, Gelbbeeren.

I. Wässeriger Auszug der Früchte.

(Rhamnocitrin und Rhamnolutin.)

3 kg getrocknete Rhamnus cathartica-Früchte bester Sorte von der letzten Ernte wurden im Percolator mit destilliertem Wasser erschöpft. Das Percolat zeigt im Anfang eine grünlich-rote Farbe, die am Ende braunrötlich wird. Durch Alkalien wird der Saft gelbgrünlich, durch Säuren rot, durch Eisensalze dunkelbraungrün gefärbt. Die Reaktion ist sauer.

Die Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter viermal wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abgedampft. Der Rückstand, obwohl noch nicht rein, lässt deutlich zwei Körper von verschiedener Farbe erkennen, von denen der eine gelb, der andere orangefarben ist.

Die Untersuchung des Rückstands mittelst Capillaranalyse zeigte ebenfalls das Vorhandensein verschiedener Körper. Die Anordnung dieser Capillar-Versuche war folgende: In die alkoholische Lösung des zu untersuchenden Rückstandes wurden 2 cm breite und 20 cm lange Streifen von Filtrierpapier ungefähr 3 cm tief eingetaucht. Schon nach 2 Stunden bemerkt man, dass sich die aufgestiegene Flüssigkeit in drei verschieden gefärbte Zonen scheidet, eine Erscheinung, welche nach dem Trocknen der Streifen noch deutlicher wird. Die untere Zone ist gelb gefärbt, die mittlere orange und die oberste ist bräunlich-grün. Dehnt man die Versuche länger aus, so werden in dem Maasse die Zonen breiter. Indessen giebt es eine Grenze, bei welcher die Erscheinung wieder undeutlicher wird, indem sich die Farben vermischen. Bei unseren Versuchen war dieses nach 10 Stunden der Fall.

Reinigt man den oben erwähnten Rückstand mit Alkohol oder Essigsäure und einem Zusatz von ganz wenig Tierkohle, so scheidet sich eine blumenkohlartige Masse ab, die nach mehreren Umkrystallisationen durch Alkohol, prachtvolle, goldgelbe Nädelchen ausscheidet, während der orangefarbene Körper noch in Lösung bleibt.

Rhamnocitrin.

Der erwähnte goldgelbe, krystallisierende Körper wurde *Rhamnocitrin* genannt. Das Rhamnocitrin ist im kalten und warmen Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform unlöslich; heisser Alkohol löst es zu 0,5 Prozent, leichter wird es durch Aceton und Eisessig gelöst. Alkalien und Ammoniak lösen es mit goldgelber Farbe und schwacher Fluorescenz, aus dieser Lösung wird es mit Säuren in Flocken gefällt. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst giebt Rhamnocitrin eine wundervolle, meergrüne Fluorescenz, die sich noch bei einer Verdünnung von 1 zu 1,000,000 geltend macht. In Salpetersäure löst sich dasselbe mit braun-roter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Flüssigkeit klar. Eine alkoholische Lösung erzeugt: Mit Kupferacetat einen gelb-braunen, mit Bleiacetat einen orangefarbigen Niederschlag, der sich in Eisessig wieder leicht löst; mit Barytwasser einen schmutzig-grünen Niederschlag; mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung tief grün. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen reduziert; ammoniakalische Silberlösung erzeugt beim Kochen einen Silberspiegel.

In sehr verdünntem alkoholischem Kali gelöst, giebt es eine citronengelbe Lösung, die eine schwach grünliche Fluorescenz besitzt, welche beim Stehen der Lösung stärker wird. Eine verdünnte Lösung absorbiert nur Violet und einen Teil des Blau, nach den Erfahrungen von *Tschirch* und *Buss* dürfte diese Endabsorption beim Betrachten mit den Quarzspektrographen sich als ein Band erweisen. Bei Erhöhung der Schichtendicke rückt die Absorption des Blau gegen Grün vor. Die Lösung in konz. Schwefelsäure absorbiert Blau und Violet und bei Erhöhung der Schichtendicke rückt auch hier die Absorption gegen Grün vor.

Rhamnocitrin färbt Eisenbeize grün-braun und Thonerdebeize hellgelb, aber die Farbe ist keine sehr ausgesprochene.

Die bei 150° getrockneten Krystalle schmelzen bei 221° bis 222° und sublimieren in gelben Nadeln von gleichem Schmelzpunkt. Das spricht gegen die Annahme, dass das Rhamnocitrin ein Glycosid ist.

0,56 gr in Exsiccator getrocknete Substanz verlor beim Trocknen bei 100° 2 %, bei 120° noch 1 % Krystallalkohol. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle enthalten also 3 Mol. Krystallalkohol.

Die Krystalle bei 150° getrocknet, gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I 0,2115 Substanz gab 0,492 CO_2 und 0,0792 H_2O
II 0,18 » » 0,4201 CO_2 » 0,0675 H_2O
III 0,1757 » » 0,4090 CO_2 » 0,066 H_2O

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_5$ $C = 63,41$
$H = 4,07$

Gefunden:	I	II	III		
$C =$	63,44	63,65	63,48	Mittel	$C = 63,52$
$H =$	4,16	4,17	4,17		$H = 4,17$

Man kann also dem Rhamnocitrin die Formel $C_{13}H_{10}O_5$ geben.

Molekulargewichtsbestimmung des Rhamnocitrins. Die Molekulargewichtsbestimmung haben wir nach der Siedepunktsmethode in dem Beckmann'schen Apparat vorgenommen. Als Lösungsmittel benutzten wir Aceton. Die Resultate sind folgende:

Lösungsmittel: Aceton. Siedepunkt 56°.
(Konstante Erhöhung für 100 gr Aceton = 16,941°.)

Versuch №	gr Lösungsmittel	gr Substanz	Beobachtete Erhöhung	gr Substanz auf 100 Lösungsmittel	Gefundenes Molekular-Gewicht	Mittel
		Rhamnocitrin $C_{13}H_{10}O_5 = 246$				
1	24,33	0,0784	0,03	0,322	181	
		0,1358	0,05	0,558	188	
		0,2309	0,09	0,949	243	223
		0,2835	0,10	1,165	230	
		0,4035	0,14	1,653	272	
2	26,80	0,066	0,04	0,246	104	
		0,1346	0,09	0,504	94	103
		0,2060	0,13	0,768	100	
		0,3251	0,18	1,213	113	

Aus dieser Bestimmung lässt sich somit ein sicherer Schluss auf das Molekulargewicht nicht ziehen. Immerhin erscheint die

Formel C_{13} H_{10} O_5 als die wahrscheinlichere, eine Verdoppelung jedenfalls ausgeschlossen.

Acetylierung des Rhamnocitrins. Zum Nachweis etwa vorhandener Hydroxylgruppen im Rhamnocitrin wurde dasselbe acetyliert.

0,50 gr Rhamnocitrin wurde mit 1 gr getrocknetem Natriumacetat und ungefähr 5 gr Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler eine Stunde gekocht. Der Körper lässt sich sehr leicht acetylieren und krystallisiert das Produkt aus Alkohol in weissen Nädelchen, die noch einen Stich ins Gelbe besitzen und bei 199° bis 200° schmelzen.

Das bei 120° getrocknete Material ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

I 0,1675 Substanz gab 0,3749 CO_2 und 0,0626 H_2O
II 0,1735 » » 0,389 CO_2 » 0,0642 H_2O

Berechnet für C_{13} H_7 O_2 $(OC_2$ H_3 $O)_3$ $C = 61{,}29$
$H = 4{,}30$

Gefunden:	$C = 61{,}04$	$61{,}15$	Mittel	$C = 61{,}10$
	$H = 4{,}15$	$4{,}11$		$H = 4{,}13$

Es ist also wohl ein *Triacetylderivat* gebildet worden.

Versuch nach Zeisel. Der Versuch des Nachweises einer Methoxylgruppe nach Zeisel verlief negativ; damit ist also ausgeschlossen, dass es sich, wie man hätte erwarten können, um ein Rhamnetin handelt, denn wie *Herzig*[1]) bewiesen hat, ist Rhamnetin ein Quercetinmethylæther.

Reduktionsversuch des Rhamnocitrins. 0,50 gr Rhamnocitrin wurden in alkoholischer Lösung 10 Stunden lang mit Zinn und Salzsäure gekocht und die Lösung in Wasser gegossen. Es schieden sich gelb-orange Flocken aus. Diese Flocken wurden gewaschen und mit Alkohol behandelt. Ein Teil derselben blieb als Zinnlack ungelöst, ein anderer Teil krystallisierte aus Alkohol in schönen Nadeln, die sich nach den Reaktionen und nach einer Verbrennung als unverändertes Rhamnocitrin erwiesen, obwohl die Farbe etwas mehr orange-gelb geworden war. Die Verbrennung ergab nämlich:

[1] Monatshefte f. Chem. IX 1888 p. 548.
Ibidem f. Chem. X 1889 p. 561.

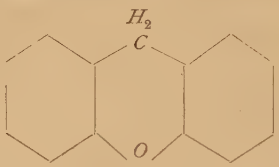
0,1746 Substanz gab 0,4049 CO_2 und 0,0636 H_2O

Berechnet für C_{13} H_{10} O_5 $C = 63,41$
$H = 4,07$

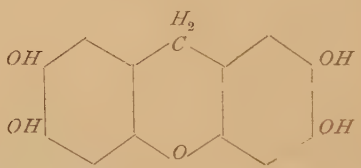
Gefunden: $C = 63,24$
$H = 4,05$

Formel des Rhamnocitrins.

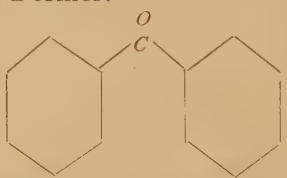
Aus obigen Ergebnissen konnte man für das Rhamnocitrin vier rationelle Formeln ableiten von denen die eine auf das Xanthen:



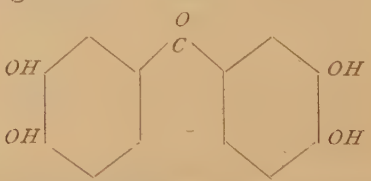
aufgebaut, etwa zu schreiben wäre



wobei die Stellung der Hydroxyle zweifelhaft ist; die andere sich auf die Benzophenon Formel:



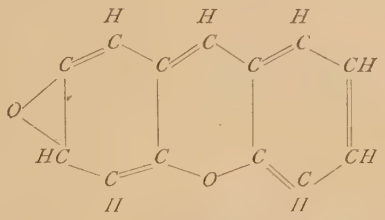
aufbaut und etwa geschrieben werden könnte:



Die beiden Formeln sind aber nicht wahrscheinlich, da nur ein Triacetylderivat erhalten wurde. Von den Xanthenen sind in der Natur bisher keine Farbstoffe bekannt und nach der Theorie sollte der Körper, als Xanthenderivat, farblos sein. Von den Benzophenonen ist zwar schon ein Pentaoxybenzophenon als

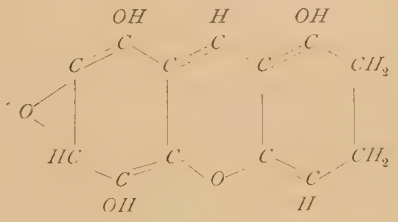
Maclurin (in Maclura tinctoria vorkommend) bekannt, jedoch ist es zweifelhaft, dass ein Körper von einer derartigen chemischen Zusammensetzung fluorescierende Eigenschaften besitzt, da ihm das Fluorophor fehlt.

Eine dritte Formel könnte man vom Fluoron

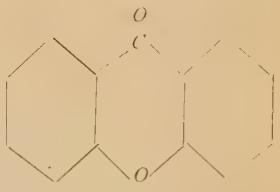


ableiten und zwar wäre der Körper alsdann ein Dihydrotrioxy-

fluoron der Formel

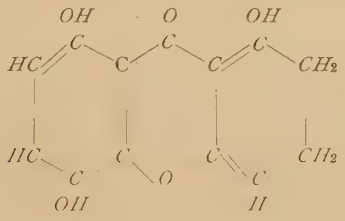


Eine vierte lässt sich vom Xanthon



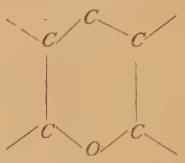
ableiten. Der Körper wäre alsdann ein Dihydrotrioxyxanthon

der Formel

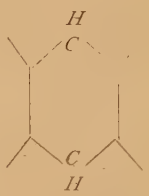


Für eine der letzteren zwei Formeln würde das Triacetylderivat sprechen und wäre dadurch auch die starke Fluorescenz erklärbar, da die beiden ein Fluorophor enthalten.

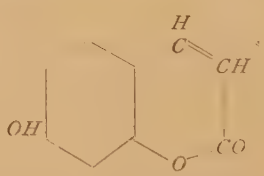
R. Meyer[1] bezeichnet bekanntlich die die Ursache der Fluorescenz in organischen Stoffen bedingenden Atomkomplexe als «Fluorophore» und führt als solche einige meist sechsgliedrige heterocyklische Ringe auf. Von den stickstofffreien Ringen

werden von ihm der Pyronring  welcher die

Fluorescenz in der Gruppe des Fluoresceins und des Xanthons bedingt und ein Ring aus der Gruppe des Anthracens



angegeben. Die Gegenwart eines Fluorophors bedingt noch nicht die Fluorescenz, sondern es ist nötig, dass diese Gruppen zwischen dichtere Atomkomplexe z. B. Benzolringe eingelagert sind. Die Fluorescenz eines Körpers wird durch Substitution verändert und der Grad derselben hängt wesentlich von der Natur und Stellung der Substituenten ab. Die genannten Regeln sind aber nicht von allgemeiner Gültigkeit, so ist z. B. Umbelliteron



fluorescierend. Es besitzt zwar eine dem Pyronring verwandte Gruppe aber dieselbe ist nicht, wie es sonst bei fluorescierenden

[1] Festschrift d. techn. Hochschule Braunschweig 1897, 155. — Zeitschr. f. physik. Chemie 24, 468; Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Dr. W. Herz, III, 7. Heft, 247.

Substanzen die Regel ist, zwischen Benzolringe gelagert, sondern nur einseitig an solche gebunden.

Rhamnolutin.

Aus der alkoholischen Lauge aus welcher das Rhamnocitrin auskrystallisiert ist, haben wir noch zwei verschiedene Körper isolieren können. Der eine ist gelb und der andere ist orangefarbig. Letzterer kommt in den frischen Früchten in so kleiner Menge vor, dass wir besser auf ihn bei der Behandlung der alten Früchte zurückkommen.

Diese beiden Körper lassen sich durch Auflösen in Toluol von einander trennen, da der zweite gelbe Körper, welcher *Rhamnolutin* genannt wurde in Toluol unlöslich ist.

Rhamnolutin ist intensiv kanariengelb gefärbt; aus Alkohol, bei Zusatz von etwas Wasser krystallisiert es in Aggregaten die aus winzig kleinen Nadeln zusammengesetzt sind. In heissem und kaltem Wasser, in Benzol und Toluol ist dasselbe total unlöslich, wenig löslich in Chloroform und in Eisessig erst beim Kochen, dagegen löst es sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton; in Alcalien mit orange-gelber Farbe. Die Säuren fällen aus der alcalischen Lösung gelbe Flocken. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt sehr starke meergrüne Fluorescenz, die sich noch in einer Lösung 1 zu 5,000,000 geltend macht. Salpetersäure erzeugt tief rote Färbung; Eisenchlorid färbt schwarzgrün; Kupferacetat giebt einen schmutzig-grünen, essigsaures Blei einen orange-roten und Barytwasser einen orange-gelben Niederschlag. Fehling'sche Lösung wird sehr stark reduziert und in ammoniakalischer Silberlösung erzeugt der Körper beim Kochen einen Silberspiegel.

Eine Lösung in konz. Schwefelsäure absorbiert von Spektrum Violet und Blau. Bei Erhöhung der Schichtendicke rückt diese Endabsorption gegen Grün vor. Wenn die Absorption bis $\lambda = 0{,}510$ und die Lösung in durchfallendem Lichte orange-gefärbt erscheint, so tritt vorübergehend ein mattes, sehr undeutlich begrenztes Band zwischen $\lambda = 0{,}550$ und $\lambda = 0{,}525$ hervor, welches jedoch bei Erhöhung der Schichtendicke alsbald von der gegen gelb vorrückenden Endabsorption verschlungen wird. Dicke Schichten (200 mm) lassen nur rot und orange durch.

Rhamnolutin färbt Eisenbeize grün-braun und Alaunbeize canariengelb. Die Farbe ist sehr schön und haltbar.

Die Krystalle ziehen sich bei 240° zusammen und schmelzen über 260°.

Bei 150° getrocknetes Rhamnolutin lieferte bei der Elementaranalyse:

I 0,2394 Substanz gab 0,551 CO_2 und 0,0762 H_2O
II 0,171 » » 0,3933 CO_2 » 0,0528 H_2O

Berechnet für C_{15} H_{10} O_6 $C = 62,93$
$H = 3,49$

Gefunden:	I	II
$C =$	62,77	62,72
$H =$	3,53	3,43

Die gleichen Analysen-Zahlen geben das Luteolin und Fisetin mit denen also das Rhamnolutin isomer ist.

Einen weiteren Wasser-Auszug haben wir im Percolator aus zwanzig Jahre alten Früchten gemacht und den Auszug ebenfalls mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Ausschüttelung ist orange-gelb gefärbt, auch beim Umkrystallisieren tritt Rhamnocitrin kaum hervor, dagegen kommt der orange gefärbte Körper, obwohl auch hier in geringerer Menge vorhanden, doch mehr in den Vordergrund als bei den frischen Früchten. Der Rückstand ist in Alkohol fast ganz löslich. Bei der Reinigung scheidet sich ein wenig eines zweiten gelben Körpers aus, mit welchem wegen der kleinen Quantität aber nur eine Verbrennung gemacht werden konnte, die folgende Zahlen ergab:

0,1707 Substanz gab 0,386 CO_2 und 0,0558 H_2O

Berechnet für C_{14} H_{10} O_6	Gefunden:
$C = 61,31$	$C = 61,67$
$H = 3,65$	$H = 3,62$

Die Hauptmenge der aus solchen alten Früchten gewonnenen Substanz besteht aus Rhamnolutin, welches zwar wie die Analyse zeigt mit dem aus dem ersten Wasserauszug gewonnenen Rhamnolutin in den Verbrennungs-Zahlen wenigstens im Kohlenstoff

nicht ganz genau übereinstimmt, aber doch wohl mit diesem identisch sein dürfte.

Die Elementaranalyse ergab für dieses Rhamnolutin:

I 0,1828 Substanz gab 0,4238 CO_2 und 0,0576 H_2O
II 0,1926 » » 0,4458 CO_2 » 0,0612 H_2O
III 0,1781 » » 0,413 CO_2 » 0,0564 H_2O

Berechnet für C_{15} H_{10} O_6 $C = 62{,}93$
$H = 3{,}49$

Gefunden:	I	II	III		
$C =$	63,22	63,24	63,12	Mittel	$C = 63{,}19$
$H =$	3,50	3,51	3,53		$H = 3{,}52$

Acetylierung des Rhamnolutins. Rhamnolutin lässt sich mit grosser Leichtigkeit durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetylieren. Das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol in seiden glänzenden weissen Nadeln die bei 182°—183° schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab:

I 0,1704 Substanz gab 0,3776 CO_2 und 0,0556 H_2O
II 0,1867 » » 0,415 CO_2 » 0,062 H_2O

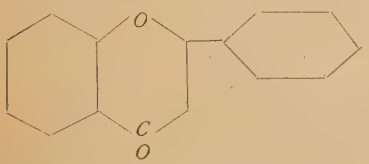
Berechnet für C_{15} H_6 O_2 $(O\,C_2\,H_3\,O)_4$ $C = 60{,}97$
$H = 3{,}96$

Gefunden:	I	II		
$C =$	60,43	60,62	Mittel	$C = 60{,}53$
$H =$	3,62	3,70		$H = 3{,}66$

Es ist also ein Tetraacetylderivat gebildet worden.

Formel des Rhamnolutins.

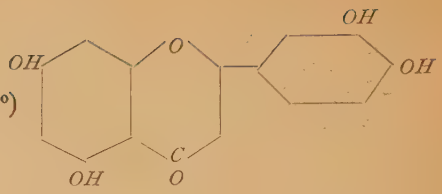
Ob sich das Rhamnolutin wirklich von dem Flavon, d. h. dem α-Phenyl-Benzo-γ-Pyron



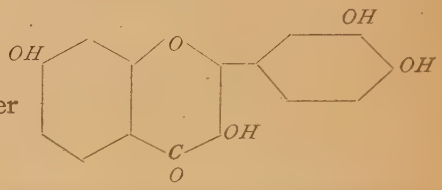
ableitet und als ein Tetraoxyfla-

von zu betrachten ist bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Da der Körper ein Triacetylderivat bildet wäre er ähnlich

dem Luteolin (Schmp. über 320°)

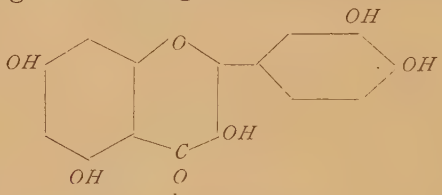


oder dem Fisetin (Schmp. über

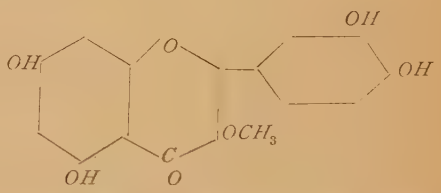


360°) mit denen er isomer ist, gebaut zu denken. Er dürfte ein drittes Tetraoxyflavon darstellen. Die Menge des erhaltenen Körpers reichte nicht aus um die Stellung der Hydroxyle zu bestimmen.

Durch obige Vorstellung tritt Rhamnolutin zu dem Quercetin

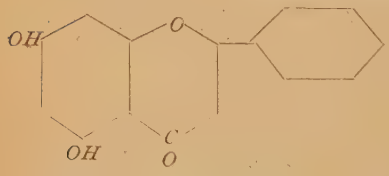


und dem Rhamnetin

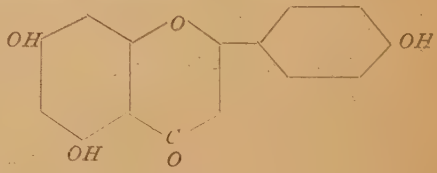


in Beziehung und solche Beziehung sind ja bei einem aus Rhamnus-Früchten erhaltenen Körper wahrscheinlich.

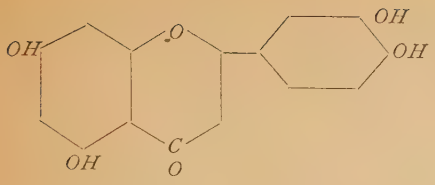
Aus dieser Verwandschaft sind folgende Körper bekannt:



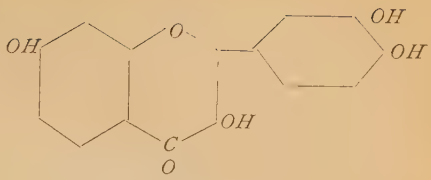
Chrysin $C_{15}\ H_{10}\ O_4$
in den Knospen verschiedener Pappelsorten: Populus nigra, pyramidalis, monilifera.



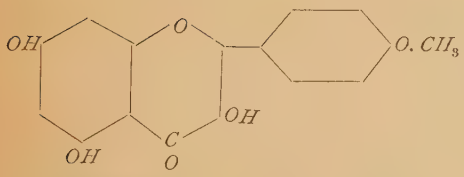
Apigenin $C_{15}\ H_{10}\ O_5$
in Apium Petroselinum.



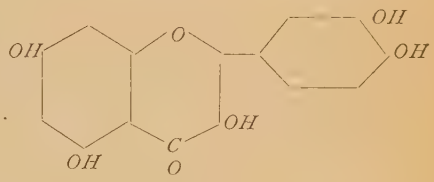
Luteolin $C_{15}\ H_{10}\ O_6$
in Reseda luteola.



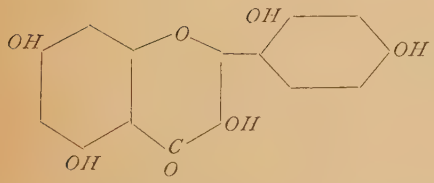
Fisetin $C_{15}\ H_{10}\ O_6$
in dem ungarischen Gelbholz Rhus cotinus; Rh. rhodanthema; ferner in Quebracho colorado.



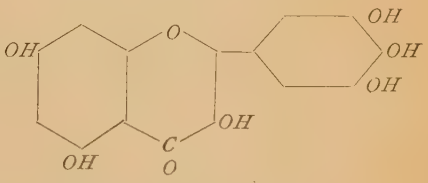
Kämpferid $C_{15}\ H_9\ O_6\ (CH_3)$
in Galgantwurzel (Alpinia officinarum).



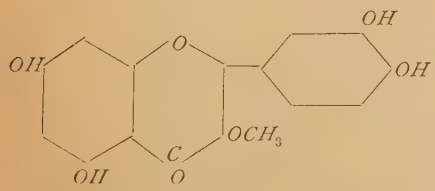
Quercetin $C_{15}\ H_{10}\ O_7$
in Quercus tinctoria; Sophora japonica; Blättern und Blüten der Rosskastanie; in den Beeren des Sanddorns (Hippophaërhamnoides); in Calluna vulgaris.



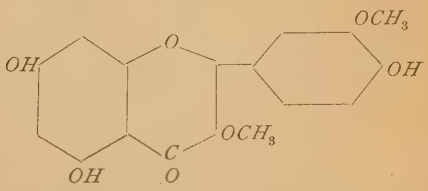
Morin $C_{15}\ H_{10}\ O_7$
im Gelbholz (Morus tinctoria); der Artocarpus integrifolia.



Myricetin $C_{15}\ H_{10}\ O_8$
in der Rinde von Myrica nagi; in den Blättern von Rhus coriaria.

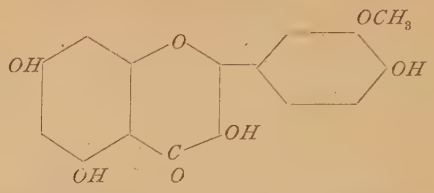


Rhamnetin $C_{15}\ H_9\ O_6\ (OCH_3)$



Rhamnazin $C_{15}\ H_8\ O_5\ (OCH_3)_2$

in den Gelbbeeren; Rhamnus tinctoria; Rh. infectoria; Rh. oleoides



Isorhamnetin $C_{15}\ H_9\ O_6\ (OCH_3)$

in den Blüten und Stielen von Cheirantus Cheiri; in Delphinium zalil.

Rhamnochrysin.

Von dem oben erwähnten orange gefärbten Körper haben wir nur sehr wenig gewinnen können. In sämtlichen Reaktionen unterscheidet er sich von Rhamnolutin bloss durch seine geringe Löslichkeit in Toluol. Toluol war denn auch das einzige Mittel, welches uns ermöglicht hat, die beiden Körper von einander zu trennen.

Aus Alkohol kristallisiert er in orangegelben Nadeln, die bei 225^0—226^0 schmelzen.

Die einzige Analyse, die damit gemacht werden konnte, ergab folgende Zahlen:

0,1166 Substanz gab 0,27 CO_2 und 0,0416 H_2O

Berechnet für $C_{13}\ H_{12}\ O_7$ $C = 55{,}71$
$H = 4{,}28$

Gefunden:

$C = 55{,}35$
$H = 3{,}96$

Solche Zahlen lassen vermuten, dass dieser Körper, den wir *Rhamnochrysin* nennen wollen, ein Oxydationsprodukt des Rhamnocitrins ist. Und in der That ist es auffallend, dass in alten Früchten Rhamnocitrin nur in geringer Menge, der orangegefärbte Körper aber in grösserer Menge als in jungen Früchten vorhanden ist. Auch die mikroskopische Untersuchung alter Früchte im Vergleich zu frischen, lässt auf eine beim Liegen sich vollziehende Oxydation der in dem Fruchtfleisch vorkommenden gelben Farbstoffe schliessen.

Hydrolyse der wässerigen Auszüge der Früchte mit Schwefelsäure.

(β-Rhamnocitrin.)

Das mit Aether ausgeschüttelte wässrige Percolat wurde durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert und dann mit Aether im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Aus dem in heissem Alkohol aufgenommenen Rückstand der ätherischen Lösung scheidet sich ausser Rhamnocitrin ein Körper ab, der von letzterem nur weil er sich rascher und pulverförmig zu Boden setzt, zu trennen ist.

β-Rhamnocitrin.

Der Körper, welcher *β-Rhamnocitrin* genannt wurde, ist in kaltem und heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform unlöslich; in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton löst er sich spurenweise. Im allgemeinen zeigt er dieselben Reaktionen wie Rhamnocitrin nur reduziert derselbe viel stärker Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Conc. Salpetersäure färbt ihn schön rot (statt braunrot). Die Beizen werden nun von β-Rhamnocitrin etwas tiefer und dauernder gefärbt wie von Rhamnocitrin. Die Krystalle, die man aus der alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz erhalten kann, sind kleiner als die Rhamnocitrinkrystalle und schmelzen über 260°.

Nach den früheren Forschungen hätten wir an dieser Stelle *Rhamnetin* erwarten dürfen, aber die von uns in der Analyse gefundenen Zahlen sowohl für β-Rhamnocitrin als für das Acetylderivat desselben stimmen mit denjenigen, die *Liebermann* und *Hörmann* und *Herzig* für das Rhamnetin $C_{12} H_{10} O_5$ angeben, nicht überein.

Übrigens hat auch hier der Versuch zum Nachweis von Methoxyl (nach Zeisel) ergeben, dass in dem Körper keine Methoxylgruppe vorhanden ist. Es ist also von vorneherein ausgeschlossen, dass es sich bei der Schwefelsäure-Hydrolyse um eine Spaltung etwa vorhandenen Xanthorhamnin des Glycorides des Rhamnetins handle.

1 gr der Substanz im Exsiccator getrocknet, verlor bei 100° 2 %, bei 130° noch 1 % Krystallalkohol.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I 0,173 Substanz gab 0,4015 CO_2 und 0,064 H_2O
II 0,191 » » 0,446 CO_2 » 0,0711 H_2O

Berechnet für C_{13} H_{10} O_5 $C = 63,41$
$H = 4,07$

Gefunden:	I	II		
$C =$	63,29	63,68	Mittel	$C = 63,48$
$H =$	4,11	4,13		$H = 4,12$

Diese Zahlen stimmen mit denjenigen, die wir für Rhamnocitrin gefunden haben, überein, deshalb ist dieser Körper dem Rhamnocitrin isomer.

Unter all den verschiedenen Körpern, die bis jetzt in den Früchten von Rhamnus cathartica gefunden worden sind, würden sich die Rhamnocitrine am meisten dem Körper nähern, welchen *Schützenberger als β-Rhamnetin* bezeichnet und dem er die Formel C_{13} H_{12} O_5 gibt.

Acetylierung des β-Rhamnocitrins. β-Rhamnocitrin lässt sich auch leicht, mit derselben Methode, die wir bei den anderen Körpern angewendet haben, acetylieren.

Das Acetylprodukt krystallisiert aus heissem Alkohol in schönen weissen Nadeln, die bei 190°—191° schmelzen.

Die bei 120° getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse:

I 0,182 Substanz gab 0,412 CO_2 und 0,0684 H_2O
II 0,1684 » » 0,3806 CO_2 » 0,0632 H_2O

Berechnet für C_{13} H_8 O_3 $(OC_2$ H_3 $O)_2$ $C = 61,81$
$H = 4,24$

Gefunden:	I	II		
$C =$	61,73	61,64	Mittel	$C = 61,69$
$H =$	4,18	4,16		$H = 4,17$

Es entsteht also nicht wie bei Rhamnocitrin ein Triacetyl-, sondern ein Diacetylderivat.

Spaltungsversuch mit alkoholischem Kali. 0,50 gr β-Rhamnocitrin wurde mit 5 gr Kaliumhydroxyd und 50 gr Alkohol drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die alkoholische Lösung wurde neutralisiert, mit destilliertem Wasser verdünnt, mit essigsaurem Blei versetzt und abfiltriert. Das vom Blei be-

freite Filtrat wurde zur Trockene abgedampft und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. In der Lösung konnte deutlich Phloroglucin nachgewiesen werden. Nicht so gut gelang es wegen der kleinen Quantität der anderen Komponenten in dem Bleiniederschlage nachzuweisen, indem die alkoholische, gereinigte Lösung nur undeutliche Reaktionen ergab.

Die mit Äther ausgeschüttelte hydrolysierte Lauge wurde mit Baryumcarbonat neutralisiert und abgedampft. Es bildet sich ein braun-grüner Syrup, welcher im Anfang süss, nachher kratzend und bitter schmeckt. Auch wenn er mit absolutem Alkohol versetzt wurde, konnten aus demselben keine Zuckerkrystalle erhalten werden. Immerhin dürfte das β-Rhamnocitrin sehr wahrscheinlich in glycosidischer Bindung an den Früchten vorhanden sein.

II. Ammoniakalischer Auszug der Früchte.

(Rhamnoemodin.)

Die schon durch Wasser erschöpften Früchte wurden mit ungefähr 1 % wässerigem Ammoniak perkoliert. Die ersten Auszüge sind grün gefärbt, nachher werden sie immer röter, dann rot und schliesslich braun-rot. Die Auszüge wurden mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag gut gewaschen und getrocknet und die salzsaure Lauge abgedampft. Aus der abgedampften salzsauren Lauge der ersten Auszüge kann man noch durch Äther eine kleine Menge Rhamnocitrin gewinnen.

Der durch Salzsäure in den grüngefärbten Auszügen erhaltene und dann getrocknete Niederschlag wurde im Soxhlet erst mit Äther, dann mit Aceton und endlich mit Alkohol erschöpft und ergab eine Schmiere, aus welcher nur mit Schwierigkeit etwas von den schon erwähnten gelben Körpern zu erhalten war.

Der Niederschlag der späteren roten Auszüge wurde mit Alkohol im Soxhlet ausgezogen. Die gewonnene alkoholische Lösung wurde abgedampft, in verdünntem Ammoniak aufgenommen, mit Salzsäure neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt und auf solche Weise so lange gereinigt, bis sich aus der ammoniakalischen Lösung, durch Behandlung mit Salzsäure, orangegelbe Flocken zu Boden setzen.

Von diesem neu gewonnenen Körper, der sich als ein Emodin erwiesen hat, haben wir, da sehr viel durch die Reinigung verloren geht, mit grosser Mühe von 3 kg Kreuzbeeren nur 15 Centigramm erhalten können. Die Reaktionen des Körpers entsprechen ganz den Frangula-Emodin. In Äther oder Benzol gelöst, gibt es beim Schütteln mit Ammoniak die Bornträgersche Reaktion. Das Rhamnoemodin ist orange-rot gefärbt, löst sich leicht in Alkohol mit tiefgelber und in Alkalien mit roter Farbe; in heissem Toluol und Benzol ist es auch in geringer Masse löslich. Eine Probe von Rhamnoemodin längere Zeit in konz. Schwefelsäure gekocht, in Wasser gegossen und mit Ammoniak übersättigt, gab die für Frangulaemodin charakteristische rote Färbung. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 254^0 –255^0.

Die einzige Analyse, die mit dem geringen Material vorgenommen werden konnte, ergab:

0,0962 Substanz gab 0,2334 CO_2 und 0,0346 H_2O

Berechnet für $C_{15}\ H_{10}\ O_5$ $C = 66{,}66$
$H = 3{,}70$

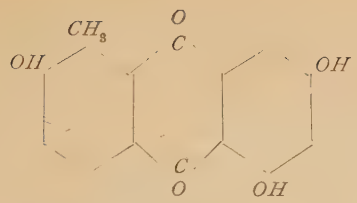
Gefunden:

$C = 66{,}17$
$H = 3{,}99$

Bis jetzt sind Emodine im Rhabarber, in der Frangula- und Sagradarinde, in der Aloe und in den Sennablättern und -Früchten gefunden worden. *Tschirch*[1] führt auf dieselben, die alle die Oxymethylanthrachinon-Reaktion (Bornträgersche R.) geben, bekanntlich die purgierende Wirkung der Droge zurück. *Tschirch* und *Pedersen* geben den Schmelzpunkt des Aloe-Emodins zu 216^0, *Oesterle*[2] zu 223^0—224^0 und für Frangula-Emodin auf 250^0 an. Sämtliche Reaktionen unseres Emodins stimmten mit denen des Frangula-Emodins überein, so dass man mit Sicherheit die Gegenwart eines dem Frangula-Emodin ähnlichen Emodins auch in den Rhamnus cathartica-Früchten annehmen kann. Die Formel ist die eines Trioxymethylanthrachinons

[1] Die Oxymethylanthrachinone und ihre Bedeutung für einige organische Abführmittel, Ber. d. pharm. Gesell., 1898, p. 174, und Archiv d. Pharm., 1898, p. 200, «Studien über Aloe» von Tschirch und Pedersen.

[2] Archiv der Pharm., 1899, p. 699.



Die Stellung der Hydroxyle ist aber bis jetzt noch nicht festgestellt worden.

Der obgenannte, mit Salzsäure erhaltene Niederschlag wurde mit Alkohol im Soxhlet so lange ausgezogen, bis er nichts mehr abgab. Es bleibt eine dunkel aussehende Masse übrig, die sich zum grössten Teil nur in Alkalien löst und aus dieser Lösung mit Salzsäure in schmutzig roten Flocken gefällt wird. Man erhält so eine Substanz, die den Nigrinen *Tschirchs*[1] zuzuzählen ist. Auf dieses Rhamnonigrin werden wir später bei der Behandlung der Früchte mit Alkohol zurückkommen.

III. Alkoholischer Auszug der Früchte.

Eine Probe getrockneter Früchte haben wir auch nach den Angaben von *Liebermann* und *Hörmann* mit 85 % Alkohol zehn Stunden lang am aufsteigenden Kühler gekocht; es ist uns aber nicht gelungen, die Glycoside zu isolieren. Wir erhielten eine dicke Flüssigkeit, welche beim Stehen auch nach einem Monat keine Krystalle ausgeschieden hatte. Nach Überdestillieren des Alkohols bildete sich ein breiartiger Syrup, aus welchem nur beim Verdünnen mit angesäuertem Wasser und Ausschütteln mit Äther etwas von den schon erwähnten gelben Körpern (Emodin ausgenommen) zu isolieren war. Deshalb haben wir dieses Verfahren, weil unpraktisch, aufgegeben.

Dagegen haben wir die schon mit Wasser extrahierten Früchte auch mit Alkohol behandelt. 3 kg mit Wasser ausgezogene Früchte wurden mit Alkohol gekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand getrocknet.

[1] Vers. d. Münchner Naturforscher, 1899. Arch. d. Pharm., 1898, 200, Tschirch und Pedersen.

Bei der auch in diesem Falle wieder vorgenommenen Capillaranalyse (dieselbe eignet sich bei Farbstoffuntersuchungen gut für eine vorläufige Orientierung und als Kriterium der Reinheit des Körpers) zeigte sich an den Streifen eine schmutzig-grüne, fettglänzende, nicht in Zonen geschiedene Farbfläche. Oben genannter Rückstand wurde zuerst mit Petroläther in Soxhlet ausgezogen. Es scheidet sich, wie schon von *Stein*[1] erwähnt wird, ein schmieriges chlorophyllhaltiges Fett aus.

Der mit Petroläther erschöpfte Rückstand wurde dann (wie bei den mit Ammoniak gewonnenen Niederschlägen) nach einander mit Äther, Aceton und Alkohol in Soxhlet ausgezogen. Auch hier haben wir wieder etwas Rhamnocitrin und Rhamnolutin erhalten können.

Beide Methoden sind aber nicht zu empfehlen, weil in die Lösungen viel Fett, Pektin, Eiweiss und gummiartige Substanzen übertreten, die kaum zu beseitigen sind.

Auch bei diesem Verfahren bleiben zuletzt in den Patronen ziemlich reichliche Mengen Rhamnonigrin zurück.

Rhamnonigrin.

Tschirch und *Pedersen* haben für Alonigrin die Formel $C_{22}\ H_{18}\ O_8$ aufgestellt.

Rhamnonigrin verbrennt aschefrei. Es ist uns aber nicht gelungen, dasselbe ganz von Stickstoff zu befreien. Trotzdem wurden zwei Verbrennungen gemacht, die auch mit einander übereinstimmten, aber natürlich nicht massgebend sind, so dass wir verzichten eine Formel aufzustellen.

I 0,2322 Substanz gab 0,4787 CO_2 und 0,1107 H_2O
II 0,1913 » » 0,3946 CO_2 » 0,0929 H_2O

Gefunden:	I	II
	$C =$ 56,22	56,25
	$H =$ 5,30	5,39

Nach *Tschirch* sind die Nigrine Umwandlungsprodukte der primären Glycoside oder ihrer Spaltungsprodukte in unlösliche Verbindungen die durch die verschiedenste Behandlung der Droge entstehen können.

[1] Polyt. Ctrbl., 1868, p. 1176; auch Chem. Ctrbl., 1868, p. 80.

Rhamnonigrin gibt wie Aloenigrin beim Kochen mit Salpetersäure Chrysaminsäure. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhält man Emodin. Es verhält sich also ganz wie die übrigen Nigrine. *Ein grosser Teil der Emodine und der Emodinverbindungen dürfte bei der Behandlung der Droge besonders mit Ammoniak in Nigrine verwandelt werden.*

IV. Der purgierende Stoff der Kreuzbeeren.

Die meisten der Farbstoffe, welche wir aus den Kreuzbeeren isoliert haben, wirken nicht purgierend. Rhamnocitrin wurde bis 0,60 gr ohne Erfolg eingenommen; Rhamnolutin haben wir selbst zu 0,20 gr erprobt und wirkungslos gefunden. Den Farbstoff kann man übrigens noch nach vier Tagen im Urine nachweisen.

Der Nachweis war folgender: Der Urin wurde mit Kalilauge gekocht (einige Tropfen genügen), mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der vom übrigen abschiedene Äther mit gleichen Teilen verdünntem Ammoniak behandelt, worauf sich dieses letztere beim Schütteln deutlich gelb färbt.

Emodin wirkt in einer Dosis von 0,10 gr abführend, aber die kleine Menge die sich hier in der Droge findet, kommt kaum in Betracht.

Auch die Zuckerarten wirken purgierend, man kann sie aber nicht als den wirksamen Teil der Droge betrachten. Wahrscheinlich liegt die Sache hier so, dass leicht zersetzliche Emodinglycoside die Wirkung bedingen. Dieselben gehen aber sehr leicht in Nigrine über.

Botanischer Teil.

Fructus Rhamni catharticæ.

Baccæ spinale cervinæ oder domesticæ. Kreuzbeeren, Kreuzdornbeeren (Hirschdorn - Amselbeerendorn - Purgierwegdorn - Beeren, Hundsbeeren, Wachenbeeren) franz. fruits de nerprun. Engl. Buckthorn Berries, Ital. Bacche die spina cervina.

Bez. der Morphologie und Anatomie vergl. *Berg* «Pharmacognosie 1879» — *Wittstein* «Pharmacognosie 1882. — *Vogl* «Commentar zur siebenten Auflage der österreichischen Pharmacopœa.» — *Planchon et Collin* «des drogues simples d'origine végétale. — *A. Meyer* «Drogenkunde» 1891. — *Flückiger* «Pharmacognosie des Pflanzenreiches 1891.»

Die Stammpflanze dieser Früchte ist Rhamnus cathartica L., ein gegen 6 m. erreichender diöcischer Strauch, welcher von Nordafrika bis zur Krim, durch ganz Europa und auch in Asien verbreitet ist. Er fehlt in Schottland und erreicht z. B. in Skandinavien und der Umgegend von Petersburg seine Nordgrenze bei 60° bis 61°, im Innern Russlands schon erheblich früher. Dieser dornige Strauch, Kreuzdorn, verdankt seinen gekreuzt gegenständigen Ästen und Blättern ein Aussehn, das ihn sehr von der schlanken Rh. frangula unterscheidet. In Russland und Skandinavien erreichen die Stämme von Rh. cathartica ein Alter von einem halben Jahrhundert und einen Durchmesser von 20 cm. Die Früchte reifen im Herbst und werden hauptsächlich in den Grafschaften von Herfortshire, Buckingamshire und Oxfordshire gesammelt.

Die Blüten der weiblichen Pflanze geben glänzend schwarze, kugelige gegen 1 cm. grosse Früchte, welche an der unmerklich abgeplatteten Spitze den kurzen Ansatz des Griffels tragen und am Grunde von einer beinahe ganzrandigen achtstrahligen Scheibe, der vertrockneten Kelchbasis, gestützt sind; der kurze Fruchtstiel fällt mit letzterer leicht ab. Vor der Reife sind die Früchte grün und deutlich vierknöpfig, später glatt, aber nach dem Trocknen grob runzelig, indem das lockere, grünlich bräunliche Fruchtfleisch stark einschrumpft. Die Frucht schliesst vier holzige, einsamige Fächer ein, welche in der Mitte rechtwinkelig zusammentreffen,

wenn nicht etwa das eine verkümmert. Die Samen sind aufrecht, auf dem Querschnitte fast kreisförmig gebogen, so dass in jedem eine vertikale Höhlung entsteht, in welche sich die Ränder des Samens zurückschlagen; das Eiweiss und die gelben Cotyledonen erscheinen daher im Querschnitte hufeisenförmig mit nach aussen geöffneter Krümmung.

Der von frischen Früchten abgepresste Saft ist grün, von saurer Reaktion, widerlichem Geruch und süsslichem, dann ekelhaft bitterem Geschmacke; bei längerer Aufbewahrung wird er rot; Alkalien färben ihn gelb, Säuren rot, Eisenchlorid schmutzig grün. Nach Umney [1] liegt sein sp. Gew. zwischen 1,070 und 1,075.

Der Saft trockener Früchte ist mehr braunrötlich und wird durch Alkalien gelb-grünlich, durch Säuren rot, durch Eisensalze dunkelbraungrün gefärbt.

Die glänzende Oberhaut der reifen Frucht besteht aus kleinen Tafelzellen, worauf eine Reihe derber kubischer Zellen, dann ungefähr 6 bis 10 Schichten ziemlich fest zusammenhängender, tangential gestreckter, chlorophyllreicher Zellen folgen. Dieses derbe äussere Gewebe geht allmählich in das sehr lockere dünnwandige und grosszellige Fruchtfleisch über, dessen innere Schichten radial gestellt sind.

Diese zahlreichen besonders grossen zu Gruppen zusammengestellten Zellen enthalten bisweilen stark lichtbrechende spröde Massen, die folgendes Verhalten gegen Reagentien zeigen: Wasser und Chloralhydratlösung verändern sie anscheinend nicht. Konzentrierte Salzsäure färbt sie nur gelblich, Benzol, Alkohol, Terpentinöl lösen sie nicht. Beim Erhitzen schmelzen die Massen. In heisser Soda-Lösung lösen sie sich nicht. Weingeistige Kalilösung löst die Massen beim Kochen, leichter löst sie wässerige Kalilauge, ohne dass vorher Quellung erfolgt. Die Lösung in Alkalien ist gelb gefärbt. Eisenchloridlösung färbt die Massen mässig intensiv rotbraun oder schmutziggrün.

Eine schmale, krystallführende Zone trennt das Fruchtfleisch von den verholzten Fachwänden.

Nach *Flückiger* nimmt man im Fruchtfleisch ähnliche, doch weniger feste Inhaltskörper von violetter Färbung wahr, wie bei Siliqua dulcis. Alkalien erteilen ihnen eine blaue Färbung, welche

[1] Pharm. Journ. 1871 p. 404.

aber durch gleichzeitige Anwesenheit eines gelben Farbstoffes grün erscheint. Vor der Reife sind diese Gebilde schwach gelblich und verändern sich in Berührung mit Kali nicht, werden aber durch Eisenchlorid dunkel. Auch die Epidermis ist bei der Reife mit violettem Farbstoff gesättigt.

Die auf die Fleischschicht folgende Hartschicht besteht aus kleinen Zellen, die Oxalateinzelkrystalle enthalten. Nachher folgt eine Sklerenchymzellenschicht, die nicht selten, von der sonst direkt daran anschliessenden Sklerenchymfaserschicht, durch kleine Parenchymzellen getrennt ist. Die innere Epidermis des Perikarps besteht aus grossen, dünnwandigen, mit schön gelben, körnigen Massen gefüllten Zellen. [1]

Verwechslungen: Ausser den Früchten von Rhamnus cathartica kommen als «Gelbbeeren» hauptsächlich die schönen Früchte von Rhamnus infectoria aus Persien (fruct. Rhamni Persic.; Baccæ spinæ cervinæ Persic.), in den Handel. Auch in den ungarischen Handelssorten sollen nach Wiesner hier und da Früchte von Rhamnus infectoria und Rh. saxatilis vorkommen. Auch die Früchte von Rhamnus frangula werden als Verwechslung genannt. Die Früchte der genannten Rhamnus-Arten sind leicht an der Form der Samen und an ihrem wesentlich verschiedenen anatomischen Bau zu unterscheiden.

Der Saft von Rhamnus cathartica wird auch oft mit dem von Rh. fangula verwechselt. Als Reaktion benutzt man gewöhnlich eine Lösung von Brechweinstein, welche Rh. cathartica grün und Rh. frangula rot fällt.

Eigene anatomische Untersuchung.

Von Interesse für mich war vornehmlich durch mikroskopische Untersuchungen bestimmen zu können wo sich die Farbstoffe der Kreuzbeeren befinden.

[1] Siehe: A. Meyer «Wissenschaftliche Drogenkunde», Abbildung p. 399.

Zu diesem Zwecke habe ich nicht nur frisch getrocknete sondern auch Beeren, welche längere Zeit bei einer Temperatur von 50° C. gelegen hatten und ausserdem noch 20 Jahre alte Beeren einer Prüfung unterzogen.

Alle drei Arten zeigen dieselbe Verteilung der Farbstoffe und unterscheiden sich nur durch die Verschiedenheit der von *A. Meyer* beschriebenen, leichtbrechenden, spröden Massen, die in dem Fruchtfleisch gruppenweise vorkommen.

Die Farbstoffe sind nur im Fruchtfleisch vorhanden und folgendermassen verteilt:

Unter der einreihigen farblosen Epidermis befindet sich eine Reihe von Zellen, welche den violetten Farbstoff führen. Die Zellen des parenchymatischen Gewebes, welche an die violette Zone grenzen, führen grüne Inhaltsstoffe, während die tiefer liegenden Zellen einen gelben Inhalt enthalten.

Was nun die Löslichkeit dieser Farbstoffe anlangt, so zeichnet sich der grüne durch sehr leichte Löslichkeit in Wasser aus, der violette, der etwas schwerer löslich ist, nimmt beim Behandeln mit Wasser braunrote Färbung an und der gelbe ist am wenigsten löslich. Alle drei Farbstoffe lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Bei Einwirkung von Kalilauge geht der violette Farbstoff in purpurrot über, während die anderen goldgelb erscheinen. Eisenchlorid ruft bei allen dreien schmutzig grüne Reaktion hervor.

Das mikrochemische Verhalten des grünen Körpers legt die Vermutung nahe, dass dieser die Glycoside enthält, welche wegen ihrer sehr leichten Löslichkeit und Zersetzung von mir nicht isoliert werden konnten.

Was nun die obengenannten spröden Massen in den grossen Zellen anbelangt, habe ich folgende Beobachtungen gemacht:

In den frisch getrockneten Früchten sind sie farblos oder sehr schwach gelb gefärbt; bei den künstlich getrockneten tritt die gelbe Farbe stärker hervor und bei den alten Früchten lösen sich die spröden Massen unter Erhärtung von den Zellmembranen ab, erscheinen alsdann stärker lichtbrechend, gelbbraun gefärbt und gleichen den charakteristischen in Fruchtfleisch vorkommenden Säcken von Ceratonia siliqua.

Dieses Verhalten berechtigt wohl zu der Annahme, dass diese Inhaltsstoffe bei längerem Liegen in « Verharzung » übergegangen sind.

Diese Massen sind in den meisten Lösungsmitteln selbst beim Kochen unveränderlich. So werden sie von Chlorallösung, Alkohol, Aether, Chloroform, verdünnten und konzentrierten Mineralsäuren nicht angegriffen, nur Kalilauge ruft bei längerem Kochen anfangs Quellung, schliesslich Lösung hervor. Jodkalium verändert sie auch nicht, während Eisenchlorid sofort Schwärzung hervorruft.

Resultate.

Fassen wir die Resultate vorstehender Untersuchung kurz zusammen, so ergiebt sich folgendes:

Die Früchte von Rhamnus cathartica enthalten:

- Rhamnocitrin und
- Rhamnolutin in grösseren Mengen
- Rhamnochrysin

} gelbe Farbstoffe

- Emodin (purgierend wirkender Bestandteil)
- Amorphe Zucker
- Pektin und gummiartige Substanzen
- Bitterstoffe
- Chlorophyll
- Fette und
- einen, unter der Epidermis in mehreren Zellen vorkommenden, violetten Farbstoff, dessen chemische Zusammensetzung noch weiterer Untersuchung bedarf.

Das erhaltene Spaltungsprodukt β-Rhamnocitrin berechtigt zur Annahme, dass andere Glycoside in der Droge vorhanden sein müssen als wie in den Beeren der anderen Rhamnus-Arten.

Bei vorliegender Arbeit, welche ich, auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. *A. Tschirch* im pharmaceutischen Institute der Stadt Bern zur Erlangung der Doktorwürde ausgeführt habe, begrüsse ich die Gelegenheit, meinem verehrten Lehrer, Prof. Dr. *A. Tschirch*, meinen herzlichsten Dank für das grosse Interesse, welches er jederzeit meiner Arbeit entgegengebracht, auszusprechen. Auch Herr Privatdocent Dr. *Oesterle* empfange hiermit meinen besten Dank für sein stets freundliches Entgegenkommen.